

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ПРОБ НА ТОЧНОСТЬ АНАЛИТИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Т.С.Айсуева, Т.Н.Гуничева
Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН
664033, Иркутск, Фаворского, 1а

Айсуева Татьяна Санжаевна – младший научный сотрудник института геохимии Сибирского отделения Российской академии наук.

Область научных интересов: многокомпонентный рентгенофлуоресцентный анализ почв.

Автор 10 публикаций.

Гуничева Татьяна Николаевна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник института геохимии Сибирского отделения Российской академии наук.

Область научных интересов: многоэлементный рентгенофлуоресцентный анализ компонентов окружающей среды, качество экогеоаналитических данных.

Автор более 120 научных работ.

С помощью неdestructивного рентгенофлуоресцентного анализа оценено влияние сухого озоления почв на точность определения в них Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3 общ. и микроэлементов Ba, Sr, Zr, Zn. Показано, что при анализе почв предварительное сухое озоление проб приводит к возрастанию случайных погрешностей и появлению систематических погрешностей разного знака, а следовательно, и к значительному увеличению общей погрешности результатов анализа.

Почва является важнейшей частью биосферы и представляет собой многокомпонентную систему, состоящую из твердой, жидкой и газообразной частей. Вернадский В.И. [1] в статье "К вопросу о химическом составе почв" писал: "Почва не есть инертное тело с установившимися химическими соединениями. В отличие от горных пород, химические изменения протекают в ней быстро, совершенно непрерывно...". Почва – уникальное по сложности вещественного состава образование, что обусловлено в основном наличием многочисленных и разнообразных как органических соединений, так и продуктов их взаимодействия с минеральной частью почвы [2-5].

Основой изучения свойств почв и почвенных

процессов является аналитическая информация, качество которой существенно зависит от подготовки проб к анализу. Современные геоаналитические методы: атомно-абсорбционный (ААА), масс-спектральный и атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС, ИСП-АЭА) - требуют переведения проб в раствор с помощью микроволнового кислотного разложения [6], кислотного разложения при воздействии ультразвука [7]. Среди инструментальных методов анализа, позволяющих анализировать почвы непосредственно в виде порошков: атомно-эмиссионный (АЭА), рентгенофлуоресцентный (РФА), нейтронно-активационный (НАА) - количественный АЭА почв невозможен без разрушения содер-

жащегося в них органического вещества. Удобным, простым и доступным способом окисления органического вещества является сухое озоление. Авторы [8] отмечают, что такой способ предварительной обработки пробы также значительно улучшает сходимость результатов АЭА и повышает чувствительность метода. Однако медленное озоление некоторых органических веществ [9], возможные потери определяемых элементов в результате уноса конвекционными потоками частиц золы и потери или загрязнения вследствие взаимодействия пробы со стенками чашек и тиглей [10,11] являются источниками систематических погрешностей. Величины последних связаны с составом анализируемого материала и условиями озоления. Еще Вернадский В.И. неоднократно подчеркивал [1]: «Прежде чем производить анализ почвы, её стараются освободить от всех находящихся в ней остатков организмов и самих организмов. Нельзя было бы ничего возразить против подобного приёма, если бы его

можно было бы довести до конца... Но это невозможно... Почва наших анализов не представляет природного тела, это предмет, не существующий как таковой в природе. Мы не можем даже внести в наши данные необходимые поправки, так как не знаем ни количества вещества, которое мы устраняем из анализов, ни его химического состава...». В табл. 1 приведены сведения о поведении некоторых элементов при сухом озолении. Видно, что литературные данные весьма противоречивы, не позволяют количественно предсказать изменения в пробе, имеющие место при сухом озолении, и могут быть использованы лишь для объяснения выявленных систематических погрешностей. В отличие от АЭА рентгенофлуоресцентный анализ позволяет анализировать почвы без изменения их естественного состояния. Поэтому он может быть использован для изучения влияния предварительной обработки почв на правильность аналитических данных.

Таблица 1

Поведение элементов при сухом озолении [10]

Элемент	Температура	Поведение	Рекомендации
Na	450 °C 500-600 °C 580-600 °C	Потери натрия, вызванные взаимодействием его сульфата с кварцем Противоречивые сведения об улетучивании хлорида натрия Сульфат натрия нелетуч	Рекомендуют озолять при 450-550 °C, наиболее пригодны для озоления платиновые тигли
Mg	550 °C	Противоречивые сведения о потерях при озолении в кварцевых и фарфоровых тиглях	Рекомендуют проводить озоление при 450-500 °C, платина наиболее подходящий материал для тиглей
Al	>500 °C	Не теряется в виде летучих соединений, но его оксид взаимодействует с кварцем, глазурью фарфоровой посуды	
Si			При определении пробы озоляют в платиновых тиглях без добавок или с добавлением карбоната натрия
P	>800 °C	Не наблюдаются потери, если образуется остаток основного характера	Используют посуду из платины, кварца, фарфора и некоторых боросиликатных стекол
K	>400 °C 460-480 °C 550-600 °C >600 °C	Обычно потери не обнаруживаются Потери обусловлены взаимодействием его соединений с кварцем При данной температуре обнаруживаются потери Калий полностью испаряется	Рекомендуется для озоления температура 450-550 °C и использование платиновых тиглей
Ca	650-700 °C	Разлагаются без потерь трудно окисляемые вещества. Если зола содержит диоксид кремния, Ca взаимодействует с ним (кальций также сорбируется на частицах угля)	Рекомендуется озолять пробу при 550 °C. Озоление обычно проводят в фарфоровых тиглях, иногда в платиновых или кварцевых
Ti	600 °C	Титан определяют в черноземе	
Mn	400-850 °C	Противоречивые сведения о потерях марганца	Материалы тиглей (фарфор, кварц, платина) не влияют на результаты анализа

окончание табл.1

Элемент	Температура	Поведение	Рекомендации
Fe	450-550°C	Обычно пробы озоляют, иногда при более высоких температурах Железо может теряться вследствие сорбции осадком сульфата кальция. Определению железа мешают образующиеся полифосфаты	Следует уделить особое внимание на предотвращение распыления образца. Литературные данные по устойчивости различных материалов тиглей противоречивы
Ba	450-550°C		В органических материалах барий определяют после их озоления в платиновой посуде без добавок
Sr	450°C 600-700°C	Потери могут быть вызваны взаимодействием стронция с материалом тигля Неоднократно сообщалось, что стронций не улетучивается	Для озоления образцов часто используют платиновые и кварцевые тигли
Zn	400°C >500°C до 600°C	Теряется в виде его летучего хлорида, а также в результате взаимодействия соединений цинка с кварцем и силикатами при относительно низких температурах Хлорид весьма летуч Нитрат можно нагревать без потерь. Часто используют фарфоровые тигли, хотя возможны потери в результате взаимодействия цинка с глазурью Сульфат можно нагревать без заметных потерь	Противоречивые сведения о температуре озоления Лучшим материалом тиглей является платина

В настоящей работе с помощью неdestructивного РФА оценено влияние сухого озоления почв на точность определения в них Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3 и микроэлементов Ba, Sr, Zr, Zn.

Для Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3 Ba, Sr и Zr измерения выполнены на 16-канальном рентгеновском спектрометре СРМ-25. Рентгеновская трубка с Rh-анодом работала в режиме: напряжение $V=30$ кВ, ток $i=40$ мА. В качестве аналитических линий служили K_α -линии Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr, Zr и L_α -линия Ba. Интенсивность K_α -линии Zn измеряли на спектрометре VRA-30 (рентгеновская трубка с Ag-анодом, ускоряющее напряжение 50 кВ). Содержание порообразующих элементов и Ba рассчитывали по измеренным интенсивностям с помощью процедуры α -коррекции, методика определения подробно изложена в работах [12, 13]. Определение микроэлементов Sr, Zr и Zn проводили способом стандарта-фона в сочетании с линейной множественной регрессией, учитывающей влияние элементов матрицы. Для градуировки использовали отечественные стандартные образцы (СО) почв СП-1, 2, 3, СКР-1, СЧТ-1, ССК-1, СДПС-1, донных осадков СДО-1, 2, 3, БИЛ-1, илов СГХ-1, 3, 5 и рыхлых отложений СГХМ-1, 2, 3, 4 [14].

Объектами изучения служили пробы почв (51 проба), представляющие 8 разрезов, в которых

содержание органического углерода и потери при прокаливании (ППП) изменялись в интервале 0.15-4.00 и 2.50-18.00 % соответственно. Озоление выполняли согласно методическим указаниям [15]. Навески предварительно просушенных при $100\pm 5^\circ\text{C}$ проб массой 6 г озоляли в фарфоровых тиглях в муфельной печи при температуре 500°C . Одновременно с помощью навески массой 0.4 г определяли потери при озолении (ППО). Для анализа озоленных проб аналогично были озолены стандартные образцы.

Эксперимент планировали по схеме дисперсионного анализа. Для оценки погрешностей пробоподготовки при сухом озолении выбрали 12 проб, представляющих два разреза. 1-й разрез - автоморфная серо-лесная почва, погребенная под техногенным грунтом. 2-й разрез - гидроморфная почва с периодически затопляемого острова Братского моря. Подробное описание разрезов почв дано в табл. 2. Из каждой пробы независимо озоляли две навески. Для излучателей, приготовленных из этих навесок, измерялись интенсивности аналитических линий два раза. Излучатели прессовали в виде двухслойных таблеток ($d=40$ мм) на подложке из борной кислоты. Для оценки погрешности приготовления излучателей из каждой неозоленной пробы прессовали по два излучателя, для которых интенсивности также были измерены дважды. При определении Zn объемно-дозиметрически

Таблица 2

Характеристика разрезов почв

Горизонт	Глубина, см	ППП, %	$C_{\text{орг}}$, %
Техногенный грунт	0-4	5.25	0.95
Техногенный грунт	4-8	3.49	0.47
Техногенный грунт	8-18	4.20	0.73
A	18-28	7.16	1.39
ABca	28-44	6.42	0.39
Bca	44-70	11.37	0.2
Ad	0-4	11.24	1.53
A	4-15	9.77	3.06
AB	17-28	12.88	1.48
C1	28-30	6.17	0.41
C3	42-80	9.70	0.88
Ah	80-140	11.80	1.4

рованная проба насыпалась в кювету с последующим выравниванием и уплотнением.

Планирование эксперимента позволило суммарную погрешность эксперимента (S_{Σ}) разложить на следующие составляющие [16, 17]: относительное стандартное отклонение, характеризующее воспроизводимость результатов анализа, которая зависит от стабильности работы аппаратуры и однозначности установки излучателя в спектрометр ($S_{\text{р.в}}$), относительное стандартное отклонение, характеризующее погрешность при-

готовления излучателей для неозоленных проб, обусловленную изменением толщины излучающего слоя почв ($S_{\text{р.п}}$), и относительное стандартное отклонение, характеризующее погрешность пробоподготовки для озоленных проб, включающей этапы озоления и приготовления излучателей ($S_{\text{р.п+о}}$).

Результаты дисперсионного анализа, приведенные в табл. 3, показывают, что для всех компонентов, кроме MnO, погрешность озоления значима, так как погрешность пробоподготовки для

Таблица 3

Результаты дисперсионного анализа погрешностей при РФА почв

Компонент	Диапазон содержаний, %	Относительное стандартное отклонение				
		$S_{\text{р.в}}$	Неозоленные		Озоленные	
			$S_{\text{р.п}}$	S_{Σ}	$S_{\text{р.п+о}}$	S_{Σ}
Na ₂ O	1.00-2.70	0.022	н/з	0.022	0.028	0.033
MgO	2.70-7.30	0.023	0.007	0.024	0.017	0.029
Al ₂ O ₃	8.90-24.00	0.003	0.004	0.005	0.009	0.009
SiO ₂	43.00-63.00	0.005	0.007	0.008	0.014	0.015
P ₂ O ₅	0.10-0.30	0.010	0.015	0.018	0.027	0.029
K ₂ O	0.80-2.00	0.003	0.009	0.009	0.012	0.012
CaO	5.50-19.50	0.013	0.007	0.015	0.011	0.017
TiO ₂	0.55-0.90	0.005	0.01	0.011	0.017	0.018
MnO	0.09-0.15	0.020	н/з	0.020	н/з	0.020
Fe ₂ O ₃	4.30-7.60	0.004	0.009	0.010	0.013	0.013
Ba	0.055-0.085	0.017	н/з	0.017	0.011	0.020
Sr	0.030-0.040	0.011	0.011	0.015	0.02	0.023
Zr	0.015-0.030	0.018	0.015	0.023	0.036	0.040
Zn	0.006-0.013	0.040	0.012	0.042	0.075	0.085

озоленных проб $S_{г.п+о}$ в основном превышает $S_{г.в}$ и $S_{г.п}$. В результате сухое озоление увеличивает суммарную погрешность в 1.3-2 раза. Для MgO и Na_2O она стала равна и больше допустимого стандартного отклонения, принятого международным проектом по глобальному геохимическому картированию для объектов окружающей среды [18]. Поэтому их определение при использовании предварительного озоления не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к качеству аналитических данных при анализе почв. Максимальное значение погрешности $S_{г.п+о}$ равное 0.075, получено для Zn , что можно объяснить геохимией этого элемента, в частности корреляцией между концентрацией Zn и содержанием в почве органического вещества [19,20].

Сопоставление результатов РФА неозоленных и озоленных почв (51 проба) показало, что для Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , CaO и Zn при доверительной вероятности 95 % они значимо отличаются друг от друга. Результаты РФА озоленных проб для данных компонентов содержат систематическую

погрешность, характеризующуюся относительным стандартным отклонением, равным 0.10 и 0.02 для Zn и основных компонентов соответственно. В качестве примера на рис. 1 приведено графическое сравнение результатов рентгенофлуоресцентного определения Al_2O_3 , SiO_2 , $Fe_2O_{3\text{общ}}$ и Zn в озоленных и неозоленных пробах почв. Показано, что для Al_2O_3 , SiO_2 наблюдаются систематические погрешности разного знака. Для $Fe_2O_{3\text{общ}}$ данная погрешность отсутствует, но из рис. 1 видно, что использование процедуры озоления значительно увеличивает рассеяние точек. При определении Zn получена максимальная систематическая погрешность. Возможной причиной систематических погрешностей может быть взаимодействие золы почв с глазурью фарфоровых тиглей, в состав которой входят Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , CaO [10]. Причем в результате этого взаимодействия происходят потери SiO_2 , K_2O и загрязнение золы Na_2O , Al_2O_3 и CaO . Систематическая погрешность для Zn , вероятно, также обусловлена этим взаимодействием (см. табл. 1).

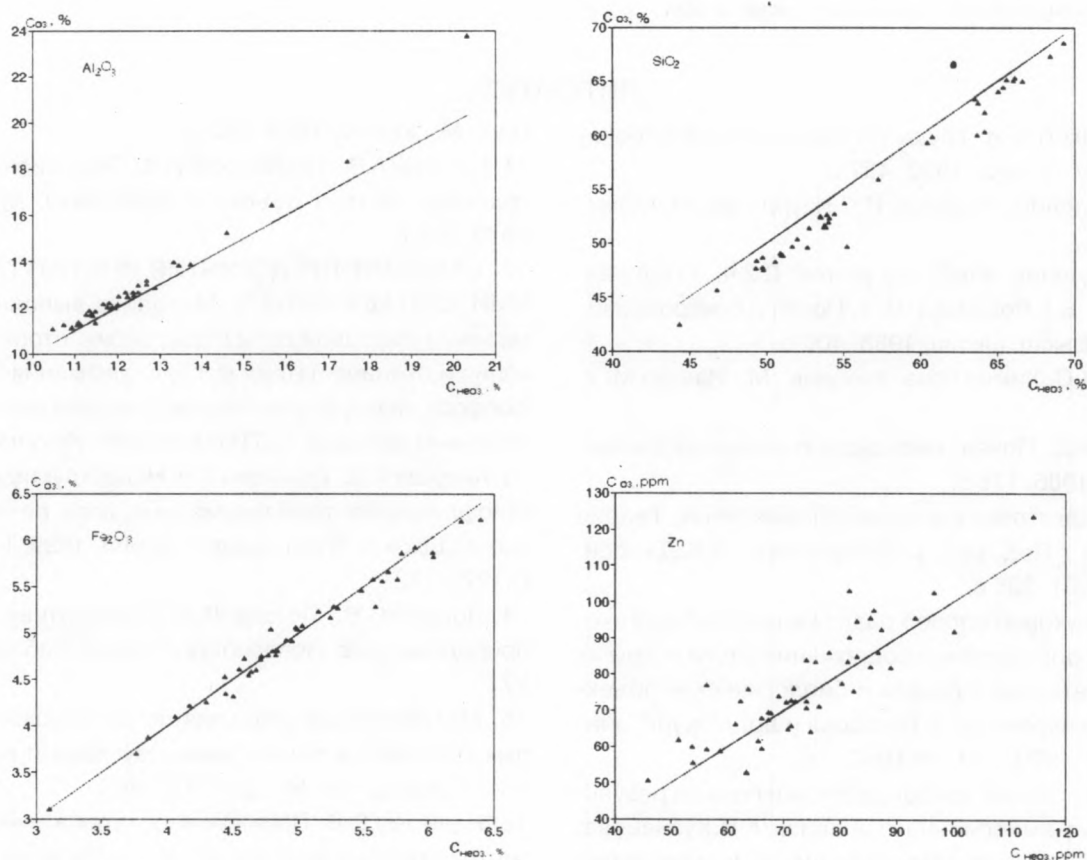


Рис.1. Сопоставление результатов рентгенофлуоресцентного анализа в озоленных ($C_{оз}$) (D) и неозоленных ($C_{неоз}$) пробах почв

Чтобы продемонстрировать реальное различие в аналитических данных, получаемых без и с предварительной обработкой проб почв, для

партии почв (131 проба), представляющей 21 разрез, в которой $C_{орг.}$ изменялось от 0.03 до 5.15 %, ППП - от 0.5 до 17.0 %, содержание Zn было опре-

делено с помощью АЭА и неdestructивного РФА. Полученные результаты анализов для верхних горизонтов почвенных профилей, содержащих максимальное количество органического вещества, сопоставлены на рис.2. Видно, что результаты АЭА систематически завышены и их рассеяние больше по сравнению с рассеянием результатов неdestructивного РФА.

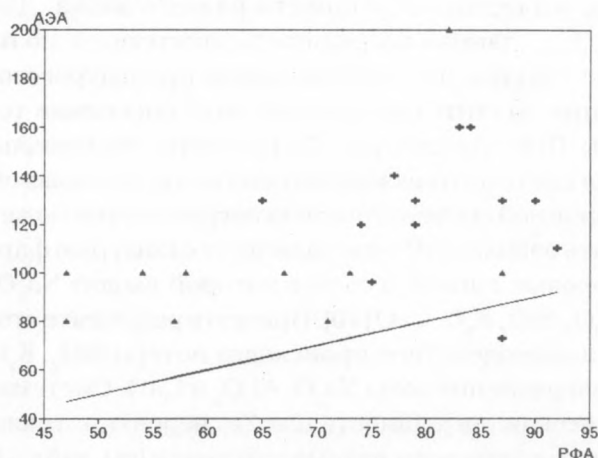


Рис.2. Сопоставление результатов определения Zn рентгенофлуоресцентным (РФА) и атомно-эмиссионным методами анализа (АЭА) (D - в почвах, + - илах) в ppm

Таким образом, выполненные исследования показали:

- при анализе почв предварительное сухое озонирование проб приводит к возрастанию случайных погрешностей и появлению систематических погрешностей разного знака, а следовательно, и к значительному увеличению общей погрешности результатов анализа;

- относительное стандартное отклонение, характеризующее величину погрешности пробоподготовки для озонированных проб, варьирует в пределах 0.01 – 0.075, в зависимости от определяемого элемента;

- полученные систематические погрешности для Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , CaO и Zn значимы, так как сопоставимы с $1/3$ допустимого относительного стандартного отклонения, и для обеспечения требуемого качества аналитических данных их источник должен быть устранен [21];

- более надежные аналитические данные для почв обеспечивают методы (в частности РФА), позволяющие анализировать их без деструкции.

ЛИТЕРАТУРА

- Вернадский В.И. Труды по биогеохимии и геохимии почв. М.: Наука, 1992. 437 с.
- Почвоведение / Под ред. И.С.Кауричева. М.:Колос, 1975. 496 с.
- Почвоведение: Учеб. для ун-тов: В 2 ч. / Под ред. В.А.Ковды, Б.Г.Розанова. Ч. 1. Почва и почвообразование. М.: Высш. школа, 1988. 400 с.
- Орлов Д.С. Химия почв: Учебник. М.: Изд-во МГУ, 1992. 400 с.
- Фокин А.Д. Почва, биосфера и жизнь на Земле. М.: Наука, 1986. 176 с.
- Пробоподготовка в микроволновых печах: Теория и практика / Под. ред. Г.М.Кингстона, Л.Б.Джесси. М.: Мир, 1991. 336 с.
- Ультразвуковой способ разложения проб для экспрессного определения содержания ртути и других тяжелых металлов в почвах и биологических объектах/Н.Н.Гончарова, Ю.А.Бухарова и др. // Журн. аналит. химии. 1999.Т.54, № 10. С.1-6.
- Влияние условий пробоподготовки почв на результаты атомно-эмиссионного анализа/А.И.Кузнецова, Г.В.Калмычков и др.//Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-96": Тезисы докладов. Краснодар, 1996. С.125.
- Тирс Р.Е. Отделение, концентрирование и очистка//Анализ следов элементов. М.: ИЛ, 1961. С.589-613.
- Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984. 432 с.
- Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Эмиссионный спектральный анализ объектов биосферы. М.: Химия, 1979. 208 с.
- СТАНДАРТ ПРЕДПРИЯТИЯ ИНСТИТУТА ГЕОХИМИИ (СТП ИГХ-003-97). Методика выполнения измерений массовой доли серы, бария, стронция, циркония и оксидов натрия магния, алюминия, кремния, фосфора, калия, титана, марганца, железа рентгеноспектральным методом. СТП ИГХ-003-97. Иркутск, 1997.
- Айсуева Т.С., Гуничева Т.Н. Неdestructивный рентгенофлуоресцентный анализ почв, илов, речных и донных осадков // Журн. аналит. химии. 1999. Т.54, №11. С.1222-1227.
- Лончих С.В., Петров Л.Л. Стандартные образцы природных сред. Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1988. 277 с.
- Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. М.: ЦИНАО, 1992.
- Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе веществ. М.: Физматгиз, 1960. 430 с.
- Смагунова А.Н., Козлов В.А. Примеры применения математической теории эксперимента в рентгенофлуоресцентном анализе. Иркутск.: Изд-во Иркут. ун-та, 1990. 232 с.

18. Darney A.E. et al. Recommendation for International Geochemical Mapping. Final. Report of IGCP Project 295. Ottawa: Unesco Publishing, 1995. 121 p.
19. Moreno A.M., Perez L., Gonzalez J. Relaciones entre contenidos totales de Zn, Pb, Cu, Y, Cd en suelos y plantas // Suelo y planta. 1992. № 4. С.757-771
20. Influence of soil properties on the distribution and availability of Zn, Cu, Mn, Fe /M.Yatti, J Scotti Anguisola, M.Lucci, S.Silva // Agricolt. Moditer. 1991-121. №3. С.271-281.
21. Смагунова А.Н. // Журн. аналит. химии. 1997. Т.52, №10. С.1022-1029.

* * * * *

Уважаемые коллеги!

НПО "Аналитика и контроль" предлагает сертифицированные методики выполнения измерений (МВИ):

1. Массовой концентрации сульфат-ионов в пробах природных и сточных вод нефелометрическим методом (диапазон измерений от 1,0 мг/дм³ до 20 мг/дм³ вкл.);
2. Массовых долей меди, хрома, цинка, никеля и свинца в пробах почв атомно-абсорбционным методом (диапазон измерений: Cu от 50 мг/дм³ до 1500 мг/дм³ вкл., Cr от 150 мг/дм³ до 550 мг/дм³ вкл., Zn от 100 мг/дм³ до 2000 мг/дм³ вкл., Ni от 20 мг/дм³ до 300 мг/дм³ вкл., Pb от 10 мг/дм³ до 1500 мг/дм³ вкл.);
3. Валового содержания кадмия и подвижных форм никеля, меди и цинка в пробах почв атомно-абсорбционным методом (диапазон измерений: Cu от 1.0 мг/дм³ до 350 мг/дм³ вкл., Zn от 10 мг/дм³ до 450 мг/дм³ вкл., Ni от 2.0 мг/дм³ до 15 мг/дм³ вкл., Cd от 0.2 мг/дм³ до 8.0 мг/дм³ вкл.);
4. Массовой концентрации нитрат-ионов в пробах природных и сточных вод потенциометрическим методом (диапазон измерений от 0,62 мг/дм³ до 620 мг/дм³ вкл.);
5. Массовой концентрации аммоний-ионов в пробах сточных вод фотометрическим методом (диапазон измерений: от 0,1 мг/дм³ до 100 мг/дм³ вкл.);
6. Массовых концентраций меди, хрома, марганца, никеля, цинка, кобальта и кадмия в пробах природных и сточных вод атомно-абсорбционным методом (диапазон измерений: Cu от 0.001 мг/дм³ до 0.01 мг/дм³ вкл., Cr от 0.0005 мг/дм³ до 0.01 мг/дм³ вкл., Mn от 0.001 мг/дм³ до 0.05 мг/дм³ вкл., Ni от 0.005 мг/дм³ до 0.05 мг/дм³ вкл., Zn от 0.001 мг/дм³ до 0.05 мг/дм³ вкл., Co от 0.005 мг/дм³ до 0.05 мг/дм³ вкл., Cd от 0.0005 мг/дм³ до 0.01 мг/дм³ вкл.);
7. Массовых концентраций никеля, меди, хрома, кобальта, свинца, магния, олова, калия, марганца, кадмия, железа и кальция в пробах сточных вод атомно-абсорбционным методом (диапазон измерений: Ni от 0.05 мг/дм³ до 50 мг/дм³ вкл., Cu от 0.05 мг/дм³ до 50 мг/дм³ вкл., Cr от 0.05 мг/дм³ до 50 мг/дм³ вкл., Co от 0.1 мг/дм³ до 50 мг/дм³ вкл., Pb от 0.5 мг/дм³ до 100 мг/дм³ вкл., Mg от 0.1 мг/дм³ до 100 мг/дм³ вкл., Sn от 1.0 мг/дм³ до 100 мг/дм³ вкл., Mn от 0.05 мг/дм³ до 10 мг/дм³ вкл., Cd от 0.05 мг/дм³ до 5.0 мг/дм³ вкл., Fe от 0.1 мг/дм³ до 100 мг/дм³ вкл., Ca от 5 мг/дм³ до 1000 мг/дм³ вкл., K от 5 мг/дм³ до 1000 мг/дм³ вкл.);
8. Массовой концентрации фторид-ионов в пробах сточных вод, поглотительных растворов и водно-спиртовых вытяжек с фильтров потенциометрическим методом (диапазон измерений от 0.019 мг/дм³ до 190 мг/дм³ вкл.).

Все методики аттестованы в соответствии с ГОСТ-8.563-96. Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов разработки МВИ.

По поводу приобретения методик обращаться по адресу:
Екатеринбург, 620078, п/о 78, а/я 308.
Тел: (3432) 75-45-05, 75-93-95